



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 625 369 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **94401005.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B01D 53/36, B01J 29/26,
B01J 29/24**

㉔ Date de dépôt : **06.05.94**

③① Priorité : **10.05.93 FR 9305573**

④③ Date de publication de la demande :
23.11.94 Bulletin 94/47

⑧④ Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

⑦① Demandeur : **GRANDE PAROISSE S.A.**
La Défense 10
4,8, Cours Michelet
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur : **Tretjak, Serge**
55, Rue Antoine Parmentier
F-44600 Saint Nazaire (FR)

⑦④ Mandataire : **Haicour, Philippe**
ELF ATOCHEM S.A., D.P.I.
4-8, Cours Michelet
La Défense 10 - Cédex 42
F-92091 Paris La Défense (FR)

⑤④ Procédé d'élimination de N₂O dans les effluents gazeux provenant des oxydations nitriques.

⑤⑦ Procédé d'élimination du protoxyde d'azote contenu dans les effluents gazeux provenant des installations de synthèses organiques mettant en oeuvre des réactions d'oxydation par l'acide nitrique par destruction catalytique à haute température sur des catalyseurs à base de mordenites-H ou mordenites-ammonium, de préférence des mordenites-ammonium-fer, -cobalt ou -bismuth. Application aux effluents de fabrication de l'acide adipique, du glyoxal ou de l'acide glyoxylique par les procédés d'oxydation nitrique.

EP 0 625 369 A1

La présente invention se rapporte au traitement des effluents gazeux azotés issus des procédés de synthèse organique comportant une phase d'oxydation nitrique pour en abaisser la teneur en protoxyde d'azote avant rejet à l'atmosphère.

Certaines synthèses de composés organiques procèdent de l'oxydation nitrique d'un intermédiaire. C'est ainsi que, par exemple, on produit l'acide adipique par oxydation nitrique du cyclohexanol, le glyoxal par celle de l'acétaldéhyde, ou encore l'acide glyoxylique par celle du glyoxal. Un sous-produit indésirable et abondant de ces réactions est le protoxyde d'azote N_2O . La présente invention porte sur un procédé pour éliminer efficacement le protoxyde d'azote des effluents gazeux générés par ces réactions d'oxydation.

Ces effluents gazeux contiennent, outre une très forte proportion de protoxyde d'azote, de l'azote, de l'oxygène, du gaz carbonique et des oxydes d'azote tels que NO et NO_2 , qu'on rassemble sous l'appellation commune NO_x . Leur composition est assez bien représentée par:

- ♦ N_2O : 30-50 %
- ♦ CO_2 : env. 5 %
- ♦ O_2 : 1-4%
- ♦ NO_x : 0-5000 ppm
- ♦ N_2 : complément

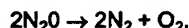
Jusqu'à présent, on se contentait de les épuiser en NO_x par lavage à l'eau dans une tour d'absorption et on rejetait les gaz à l'atmosphère, sans autre traitement. Cette situation est devenue inacceptable pour des raisons de protection de l'environnement.

On a rencontré la description d'une destruction catalytique du N_2O sur catalyseur à l'argent supporté sur alumine dopée ou non (DE 41 28629). A vrai dire, le procédé ne fonctionne que bien que si les temps de contact gaz/catalyseurs sont suffisamment longs (illustrés par de relativement faibles vitesses volumétriques horaires de l'ordre de 4.000 h^{-1}). Pour les plus fortes VVH habituellement rencontrées industriellement, ces catalyseurs à l'alumine s'avèrent par trop paresseux.

Dans un tout autre domaine, celui de la production d'acide nitrique par oxydation d'ammoniac, on rencontre aussi un problème de traitement avant rejet à l'atmosphère d'effluents gazeux contenant divers oxydes d'azote dans lesquels dominent les NO_x que l'on s'efforce de détruire avant rejet à l'atmosphère. Les demandes de brevets français publiées sous les n° 2.613.253 et 2.622.474 décrivent ainsi des modes de destruction des NO_x par l'ammoniac catalysée par des mordénites, conditions dans lesquelles il s'est avéré que les gaz de sortie contiennent pratiquement autant de protoxyde d'azote qu'avant traitement. Il s'agit de résultats industriels en contradiction apparente avec des publications scientifiques relatant la catalyse de la décomposition du protoxyde d'azote sur des aluminosilicates voisins, notamment Aparicio et coll. pour l'activité catalytique de zéolites Y ou de mordénites échangées (J. Catal. vol 104(2), pp.381; vol 108(1), pp.233; vol. 110(2), pp.330).

Ce que l'on vient de constater présentement, et de façon tout à fait imprévue, est que ces mêmes mordénites qui laissent échapper le N_2O des effluents nitriques sont utilisables directement pour obtenir la destruction catalytique massive du protoxyde d'azote dans des gaz qui en contiennent de très fortes proportions. Il suffit pour cela que les gaz entrant sur le catalyseur aient une température suffisante pour que s'amorce la réaction de décomposition. On a constaté en outre que cet amorçage se trouve grandement facilité si les gaz à traiter contiennent en outre des NO_x ($NO + NO_2$). On trouve dans US 5,171,553 une constatation de ce genre sur l'utilisation possible de zéolites à cycles à cinq maillons substituées de certains métaux, mais qui semblent ne conduire à des rendements acceptables de destruction du protoxyde d'azote qu'avec des dérivés de métaux nobles, et donc industriellement fort coûteux.

La demanderesse a constaté qu'il était essentiel que les mordénites utilisées comme catalyseur soient exemptes de sodium, ou tout au moins que leur teneur résiduelle en sodium ne dépasse pas 1.000 ppm. La condition n'est pas suffisante en soi car il s'est avéré que toutes les mordénites désodées ne convenaient pas pour l'invention, mais qu'en revanche, les mordénites-acides (mordénites-H) ou les mordénites-ammonium sont des moyens effectifs de l'invention. L'invention consiste donc en un procédé pour abaisser la teneur en protoxyde d'azote de gaz en contenant de 30 à 80 %, cette élimination étant opérée par destruction catalytique selon la réaction globale:



l'opération étant réalisée sur un catalyseur zéolitique dont la matière active est une mordénite-H ou une mordénite-ammonium.

Les mordénites avec des rapports Si/Al habituels conviennent, mais les mordénites désaluminées conviennent également bien. Ces mordénites sont de préférence échangées avec un ou plusieurs métaux, en particulier V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, et Bi. Les plus intéressantes des mordénites utiles pour l'invention sont les mordénites-ammonium échangées par du fer, du cobalt ou du bismuth. Pour les besoins de leur mise en oeuvre, elles sont mises sous la forme d'extrudés comportant de 70 à 80 % de mordénite et 20 à 30 % d'un liant, par

exemple un mélange d'argile kaolinique et de bentonite ou alumine.

Le type de mordénite n'est pas indifférent, et on préfère les mordénites à petits pores. Par mordénite à petits pores, on entend une mordénite qui n'adsorbe que les molécules de diamètre cinétique inférieur à environ $4,4 \cdot 10^{-10}$ m et qui cristallise en aiguilles, par opposition à la mordénite de type "larges pores" qui cristallise en sphérulites et adsorbe le benzène dont le diamètre cinétique est égal à $6,6 \cdot 10^{-10}$.

Le procédé fonctionne à une température comprise entre environ 250°C et 900°C. Pour sa mise en oeuvre, on injecte les gaz à traiter dans le réacteur catalytique à une température d'environ 250°C - 600°C, plus communément entre 300°C et 500°C sur le catalyseur en lit fixe, la pression étant comprise entre 1 et 5 bars. La vitesse volumétrique horaire (VVH) n'est pas un facteur très déterminant, tout au moins lorsqu'elle se situe dans le domaine banal de 10.000 h^{-1} à 50.000 h^{-1} . La réaction étant très exothermique, la température atteinte par le milieu réactionnel peut couramment s'élever à 700-900°C et elle s'auto-entretient du fait de la forte proportion des gaz en protoxyde d'azote. Le procédé est d'autant plus efficace qu'on l'applique à des gaz plus riches en protoxyde d'azote. Lorsque les teneurs en N_2O sont relativement faibles, c'est-à-dire de l'ordre de 20 à 30%, la présence d'oxydes d'azote NO_x dans les gaz est un facteur favorable car, il est alors possible de gagner une centaine de degrés sur la température de réaction. On bénéficie dans ces circonstances d'un gain d'énergie, appréciable surtout au démarrage du système, car une fois installée, la réaction s'entretient d'elle-même.

Il ne semble pas y avoir de limite au procédé pour la teneur finale des gaz en protoxyde d'azote. En tous cas, une teneur finale de 0,1%, que l'on considère comme très acceptable, est très facilement atteinte.

Pour la mise en oeuvre industrielle du procédé, il y a lieu de tenir compte de la très forte exothermicité de la décomposition du N_2O . Comme il faut déjà fortement préchauffer les gaz entrant sur le catalyseur, la réaction, lorsqu'elle se déroule sur des gaz à forte concentration en protoxyde d'azote, tend à élever la température à des valeurs difficilement compatibles avec la tenue du matériel. On stabilise les gaz dans le lit catalytique à des températures de l'ordre de 700°C en réalisant la réaction dans des réacteurs-échangeurs du type de ceux qu'on utilise par ailleurs à la synthèse de l'ammoniac et où les gaz d'entrée ne sont pas préchauffés par une source extérieure par les gaz issus du lit catalytique. On trouvera la description (réacteurs T.V.A) dans Nitrogen Industry, Ed. G.D. Honti (Budapest), 1976, pp.254-255.

L'application du procédé selon l'invention est particulièrement intéressante pour le traitement des gaz générés par la fabrication de l'acide adipique par oxydation nitrique du cyclohexanol, que ce cyclohexanol provienne de l'oxydation du cyclohexane (procédé Stamicarbon ou Scientific Design/IFP) ou du phénol (procédé Allied/Monsanto). Il est également intéressant d'appliquer le procédé au traitement des gaz provenant de la fabrication du glyoxal par oxydation nitrique de l'acétaldéhyde.

Les exemples suivants feront mieux comprendre l'invention. Dans les exemples 1 à 3, on a utilisé un catalyseur du type mordénite/ NH_4 /fer, la mordénite/ NH_4 /fer étant elle-même préparée à partir d'une mordénite-ammonium.

Pour préparer la mordénite-ammonium, on introduit dans un réacteur 100 litres d'une solution de nitrate d'ammonium à 300 grammes par litre puis 25 kg de mordénite sodique à petits pores, répondant à la formule générale élémentaire



dont la teneur initiale en sodium sur produit sec était de 5,9% en poids. La suspension est agitée pendant 15 minutes à 100°C. On récupère la mordénite par filtration et on lave sur filtre avec 100 litres d'eau déminéralisée. A ce stade intermédiaire, la teneur en sodium est tombée à 4.000 ppm. Le traitement précédent est répété, avec un lavage final avec 300 litres d'eau déminéralisée. Le produit essoré est séché à 120°C pendant 10 heures. La poudre de mordénite-ammonium ainsi obtenue ne contient plus que 900 ppm de sodium.

On mélange pendant quatre heures 80 kg de cette mordénite avec 15 kg d'argile kaolinique et 5 kg de bentonite et on file avec ce qu'il faut d'eau pour une extrusion en filets de 3 mm de diamètre qu'on calcine ensuite à 350°C pendant 2 heures. Ces filets sont alors placés dans une solution de 60 kg de sulfate de fer $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 300 l d'eau distillée et on laisse l'échange s'opérer à 80°C pendant 4 heures. On les lave à l'eau déminéralisée (300 l environ), on les sèche une nuit à l'étude à 120°C, puis on les calcine 4 heures à 400°C. Les filets ainsi obtenus titrent 5% de fer.

Dans les exemples 4 à 7, on a utilisé un catalyseur à base de mordénite/ NH_4 /cobalt, préparé selon le même processus, à la différence près qu'on a remplacé le sulfate de fer par du nitrate de cobalt.

Exemple 1 : Décomposition catalytique du N_2O sur une mordénite/ NH_4 /fer - influence de la température des gaz

On place 37,5 ml du catalyseur préparé comme indiqué plus haut, dans un réacteur en inox d'un volume de 50 ml. A l'aide d'un débitmètre massique, on introduit 30% en volume de N_2O dans un courant d'azote que

l'on porte à diverses températures. Le facteur de vitesse volumétrique horaire VVH a été pris à 13.300 h⁻¹. La pression du gaz est de 3 bars absolus. En sortie de réacteur, on contrôle la teneur des gaz en N₂O par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement de décomposition du protoxyde d'azote r est calculé comme:

$$r = ([N_2O]_{\text{entrée}} - [N_2O]_{\text{sortie}}) / [N_2O]_{\text{entrée}}$$

On obtient les résultats suivants :

Température °C	440	460	480	500	520	540
Rendement r %	5,3	22	35	61,6	76,6	82

On en déduit que le procédé selon l'invention permet de détruire efficacement le N₂O dans des gaz qui en contiennent quelques 30 %, le seuil d'activation en l'absence de NO_x se situant vers 520°C.

Exemple 2: Influence de la présence d'oxydes d'azote NO_x

On procède dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, à la différence près que le dispositif expérimental comporte ici deux débitmètres massiques, l'un permettant d'introduire comme précédemment 30 % en volume de N₂O dans le courant gazeux d'azote, l'autre d'introduire des quantités variables de NO_x, et qu'en sortie de réacteur on contrôle aussi la teneur des gaz en NO_x par chimiluminescence. La température est fixée dans cet essai à 440°C. Les résultats sont consignés ci-dessous.

NO _x ppm	220	300	400	500	600	800	1200	1600	2000
r %	23	44	70,2	70,3	72	72	72	73	75

On compare ces résultats à ceux de l'exemple 1. Il apparaît nettement que la présence de NO_x abaisse très sensiblement le seuil d'activation et permet d'opérer à une température avantageusement plus basse.

Exemple n°3: Influence de la composition des gaz en N₂O et NO_x

On se place dans les conditions de l'exemple 2, en réglant les débitmètres massiques de façon à faire varier la teneur en N₂O entre 30 et 50%, pour fixer la teneur en NO_x tantôt à 0, tantôt à 400 ppmv. Les résultats sont reproduits ci-dessous.

N ₂ O (%)	30	30	40	40	50	50
NO _x (ppmv)	0	400	0	400	0	400
r %	7,8	70	98	98	99,7	99,7

On constate que la destruction du protoxyde d'azote est d'autant plus efficace que sa teneur initiale dans les gaz est plus élevée, et qu'aux fortes teneurs, de l'ordre de 50 %, le procédé fonctionne très bien, même en l'absence de NO_x.

Exemple 4 : Influence de la vitesse volumétrique horaire

On se place dans les conditions de l'exemple 1, aux différences près que le catalyseur utilisé a été préparé avec du nitrate de cobalt à la place de sulfate de fer, que la température des gaz a été fixée à 440°C, mais que la VVH varie de 10.000 à 30.000 h⁻¹. Les résultats sont consignés ci-dessous.

VVH (h ⁻¹)	10 000	20 000	30 000
r %	93	90	87

Exemple 5 : Influence de la présence d'oxydes d'azote NO_x

On expérimente dans les conditions de l'exemple 2, à la différence près que le catalyseur est la mordenite/NH₄/cobalt de l'exemple 4. La température est ici de 340°C. On obtient :

EP 0 625 369 A1

NOx (ppmv)	0	200	500	2000
r %	74	88	91	92

5

Exemple 6 : Influence de la teneur des gaz en N₂O

On procède dans les conditions expérimentales de l'exemple 4, aux différences près que la température des gaz est fixée à 355°C, que la VVH est fixée à 13.300 h⁻¹ et que la teneur des gaz en N₂O varie de 30 à 50%. On obtient :

10

N ₂ O%	30	40	50
r %	74	95	97

15

Exemple 7 : Influence de la teneur des gaz en N₂O

On procède dans les conditions expérimentales de l'exemple 4, aux différences près que la température est de 440°C et que le gaz est non plus de l'azote, mais de l'air, ce qui correspond aux compositions des gaz tels qu'ils s'échappent des réacteurs de production d'acide adipique. On obtient :

20

N ₂ O%	30	40	50
r %	90	92	95

25

Revendications

30

1. Procédé pour abaisser la teneur en protoxyde d'azote dans les effluents gazeux qui en contiennent de 30 à 80% par destruction catalytique sur catalyseurs zéolitiques, caractérisé en ce que la matière active du catalyseur est une mordenite-H ou une mordenite-ammonium.

35

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mordenite-H ou la mordenite ammonium ont une teneur en sodium inférieure à 1.000 ppm.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la mordenite-H ou -ammonium est une mordenite à petits pores.

40

4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la mordenite-H ou -ammonium est une mordenite désaluminée.

45

5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la charge catalytique a pour matière active une mordenite-H ou une mordenite-ammonium partiellement échangée avec un ou plusieurs métaux, en particulier V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, et Bi.

6. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la charge catalytique a pour matière active une mordenite-ammonium partiellement échangée avec le fer.

50

7. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la charge catalytique a pour matière active une mordenite-ammonium partiellement échangée avec le cobalt.

8. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la charge catalytique a pour matière active une mordenite-ammonium partiellement échangée avec le bismuth.

55

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les gaz dont on veut éliminer le protoxyde d'azote contiennent en outre des oxydes d'azote NOx en proportions pouvant atteindre 5.000 ppm.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est réalisé dans un réacteur-échangeur de type TVA.
11. Application du procédé tel que décrit dans les revendications 1 à 10 au traitement des gaz provenant de la fabrication de l'acide adipique par oxydation nitrique du cyclohexanol.
12. Application du procédé selon tel que décrit dans les revendications 1 à 10 au traitement des gaz provenant de la fabrication du glyoxal par oxydation nitrique de l'acétaldéhyde.
13. Application du procédé selon tel que décrit dans les revendications 1 à 10 au traitement des gaz provenant de la fabrication de l'acide glyoxylique par oxydation nitrique du glyoxal.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1005

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 325 511 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE)	1-7,9	B01D53/36 B01J29/26 B01J29/24
Y	* page 2, ligne 43 - page 4, ligne 4; revendications 1-9; tableau I *	8,11	
X	US-A-4 571 329 (KATO ET AL.) * colonne 4, ligne 34 - colonne 6, ligne 35 * * revendications 1-10; exemples 1-14 *	1,3-6,9	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9016, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 90-119032 & JP-A-2 068 120 (BABCOCK-HITACHI KK) 2 Septembre 1988 * abrégé * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 250 (C-0723) 29 Mai 1990 * abrégé *	1,3-5,9	
X	US-A-4 867 954 (STANIULIS ET AL.) * colonne 1, ligne 28 - ligne 30 * * colonne 3, ligne 21 - ligne 36 * * colonne 4, ligne 30 - ligne 31 * * colonne 74, ligne 61 - colonne 75, ligne 25 * * colonne 78, ligne 3 - ligne 42; revendications 1-30 *	1-7,9, 11-13	B01D B01J
X	DE-A-19 64 419 (L'AIR LIQUIDE) * page 5, alinéa 3 - alinéa 4; revendications 1-10; exemples 1-9 *	1,4-7,9	
-/--			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Août 1994	Examinateur Eijkenboom, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique D : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1501 (04/94) (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1005

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	DE-A-41 28 629 (BASF AG) * page 3, ligne 1 - ligne 65; revendications 1-16 * -----	8,11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Août 1994	Examineur Eijkenboom, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (12/92) (FPO/CE)